

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118431

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E S A	9268-4F		
C 0 8 F 210/16	M J P			
C 0 8 K 3/00	K D Y			
C 0 8 L 23/08	L C E			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平5-283852

(22) 出願日 平成5年(1993)10月19日

(71) 出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 山本 孝二

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 七條 佳子

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

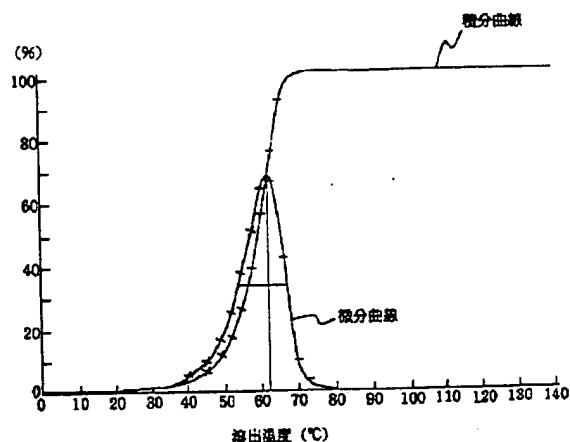
(74) 代理人 弁理士 武井 英夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 通気性樹脂フィルム

(57) 【要約】

【目的】 優れた弾性回復性、腰強度、風合い、フィット性を持ち、自動縫製性が良好な薄肉の通気性樹脂フィルムを提供する。

【構成】 メタロセン触媒を用いて共重合させて得た特定の物性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) 50~99重量%と特定の物性を有するエチレン系樹脂 (B) 50~1重量%を含有する樹脂分100重量部に対し、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下で、嵩密度が $0.1\sim 0.7\text{g/cm}^3$ の無機充填剤 (C) を25~500重量部配合した樹脂組成物を基材とするフィルムを、(A) のエチレン・ α -オレフィン共重合体の融点より低い温度で延伸して得られた J I S Z-0208 で測定した透湿度が $1,800\sim 30,000\text{g/m}^2\cdot 24\text{hr}$ である通気性樹脂フィルム。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記のエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) 50~99重量%とエチレン系樹脂 (B) 50~1重量%を含有する樹脂分100重量部に対し、平均粒径が10 μ m以下で、嵩密度が0.1~0.7g/cm³の無機充填剤 (C) を25~500重量部配合した樹脂組成物を基材とするフィルムを、(A)のエチレン・ α -オレフィン共重合体の融点より低い温度で延伸して得られたJIS Z-0208で測定した透過率が1,800~30,000g/m²・24hrである通

気性樹脂フィルム。
成分 (A) : エチレン40~98重量%と炭素数が3~30の α -オレフィン60~2重量%とをメタロセン触媒を用いて共重合させて得た次の(1)~(4)の物性を満足するエチレン・ α -オレフィン共重合体

(1) MFRが0.01~20g/10分

(2) 密度が0.860~0.925g/cm³

(3) 温度上昇溶離分別 (TREF) によって得られる溶出曲線のピークが1つで、該ピーク温度が100℃以下であり、該ピークの高さをHとし、該ピークの高さの1/2の幅をWとしたときのH/Wの値が1以上である

(4) 温度上昇溶離分別 (TREF) による50℃における溶出量 (Y : 成分A全量に対する重量%) が

① 成分Aの密度 (D) が0.91g/cm³未満であるときは、

$$Y(\text{重量}\%) \leq -4500D + 4105 \leq 100$$

② 成分Aの密度 (D) が0.91g/cm³以上であるときは、

$$Y(\text{重量}\%) \leq 10$$

成分 (B) : 次の(1)~(3)の物性を満たすエチレン系重合体

(1) MFRが0.01~20g/10分

(2) 密度が0.880~0.935g/cm³

(3) 温度上昇溶離分別 (TREF) によって得られる溶出曲線のピークが2つ以上であり、該ピークのうち、少なくとも1つのピークのピーク温度が90℃以上である

【請求項2】 通気性樹脂フィルムを延伸方向に500mm/分の速度で50%伸長させ、これを解放した後、再び同速度で50%伸長し、これを解放させた後のフィルムの伸長した方向の長さをL₁としたとき、次式で算出された弾性回復率が15%以下である請求項1記載の通気性樹脂フィルム。

【数1】

$$\text{弾性回復率} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100$$

【但し、L₀は通気性樹脂フィルムの延伸方向の長さである。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、弾性回復性、腰強度、風合に優れ、自動縫製が良好な通気性樹脂フィルムに関するものであり、該フィルムは、包装材、生理用ナプキンの液防漏材、使い捨てオムツの液防漏材、ケーキの敷き紙として有用である。

【0002】

【従来の技術】 線状低密度ポリエチレンと、分枝低密度乃至高密度ポリエチレンおよび無機充填剤、必要によりヒマシ油、液状ポリブタジエン、脂肪酸グリセリド、アマト油、エチルアセチルリシノレート、ソルビタンオレート等の延伸改良剤を配合した樹脂組成物を基材とするフィルムを、マンドレル、ロール群、テンター等の延伸手段を用いて一軸または二軸方向に延伸して連通 (貫通) したポイド (空孔) を有する肉厚が約30~65 μ mの通気性樹脂フィルムを製造することは知られている (特開昭60-257221号公報、同61-121925号公報、同62-10141号公報、同62-27438号公報、特公平3-1976公報号、同5-35734号公報)。この通気性樹脂フィルムの肉厚40~50 μ m前後のものは使い捨てオムツ、生理用ナプキンの液防漏材として実用化されている。この衛生製品において、最近消費者より生理用ナプキンにおいてはよりフィット性に富み、着用時の歩行に際し、かさかさした音の発生がないこと、ゴワゴワ感の低減が、また、使い捨てオムツにおいてはパンツタイプのような身体に密着するものが望まれ、更に、延びたり縮んだりする弾性回復性に富むものが要求されている。弾性回復性、フィット性を良好にしようと通気性樹脂フィルムの肉厚を30 μ m以下と薄肉にしようとすると、従来のフィルム基材の樹脂組成物は、延伸性が劣り、また、強度が不足している為薄肉化することが困難であると共に、フィルムの腰 (曲げ強度) が低下しすぎ、この通気性樹脂フィルムを他の素材、例えば不織布、高吸水性樹脂等と共に自動縫製した際、製品の不良率が高くなるなどの問題点が指摘されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、優れた弾性回復性、腰強度、風合い、フィット性を持ち、自動縫製性が良好な薄肉の通気性樹脂フィルムを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記のエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) 50~99重量%とエチレン系樹脂 (B) 50~1重量%を含有する樹脂分100重量部に対し、平均粒径が10 μ m以下で、嵩密度が0.1~0.7g/cm³の無機充填剤 (C) を25~500重量部配合した樹脂組成物を基材とするフィルムを、(A)のエチレン・ α -オレフィン共重合体の

融点より低い温度で延伸して得られたJIS Z-0208で測定した透湿度が1,800~30,000g/m²・24hrである通気性樹脂フィルムを提供するものである。

成分(A):エチレン40~98重量%と炭素数が3~30の α -オレフィン60~2重量%とをメタロセン触媒を用いて共重合させて得た次の(1)~(4)の物性を満足するエチレン・ α -オレフィン共重合体

- (1) MFRが0.01~20g/10分
- (2) 密度が0.860~0.925g/cm³
- (3) 温度上昇溶離分別(TREF)によって得られる溶出曲線のピークが1つで、該ピーク温度が100℃以下であり、該ピークの高さをHとし、該ピークの高さの1/2の幅をWとしたときのH/Wの値が1以上である

(4) 温度上昇溶離分別(TREF)による50℃における溶出量(Y:成分A全量に対する重量%)が

① 成分Aの密度(D)が0.91g/cm³未満であるときは、 $Y(\text{重量}\%) \leq -4500D + 4105 \leq 100$ を

② 成分Aの密度(D)が0.91g/cm³以上であるときは、 $Y(\text{重量}\%) \leq 10$ を満たす。

成分(B):次の(1)~(3)の物性を満たすエチレン系重合体

- (1) MFRが0.01~20g/10分
- (2) 密度が0.880~0.935g/cm³
- (3) 温度上昇溶離分別(TREF)によって得られる溶出曲線のピークが2つ以上であり、該ピークのうち、少なくとも1つのピークのピーク温度が90℃以上である

【0005】

【作用】エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)として、従来とは異なった特殊の物性を有するものを用いることにより、薄肉の延伸が容易となり、フィット性、強度、弾性回復性に優れた通気性樹脂フィルムを得ることができる。

(発明の具体的説明)

(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体

(A)成分のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレン40~98重量%と、炭素数が3~30の α -オレフィン60~2重量%とをメタロセン触媒を用いて共重合させて得た下記(1)~(4)の物性を満たすものである。(1)のエチレン・ α -オレフィン共重合体のMFR(JIS K-7210;190℃,2.16kg荷重で測定)は0.01~20g/10分、好ましくは0.1~10g/10分、特に好ましくは0.5~5g/10分である。MFRが高すぎるとフィルムの成形が不安定となり肉厚分布が悪くなる。MFRが低すぎると押し出しが困難でフィルムの生産性が低下し、好ましくない。(2)のエチレン・ α -オレフィン共重合体の

密度は0.860~0.925g/cm³、好ましくは0.860~0.915g/cm³、特に好ましくは0.880~0.910g/cm³である。密度が高すぎると延伸フィルムの引張強度および風合い(フィット性)が不足し好ましくなく、また密度があまりに小さすぎると、フィルムがベタついてブロッキングし、実用に供し得なくなる。

【0006】(3)のエチレン・ α -オレフィン共重合体の温度上昇溶離分別(TREF)によって得られる溶出曲線のピークが1つであり、該ピーク温度が100℃以下、好ましくは85℃以下、特に好ましくは75℃以下であり、かつ、該ピークの高さをHとし、該ピークの高さの1/2の幅をWとしたときのH/Wの値が1以上、好ましくは1~20、特に好ましくは1~10、最も好ましくは1~5の物性を示すものである。該溶出曲線のピーク温度が上記範囲を越える場合は、弾性回復性不足となり好ましくない。(4)のエチレン・ α -オレフィン共重合体の温度上昇溶離分別(TREF)による50℃における溶出量(Y)(%)が以下の条件を満たす。

① 成分Aの密度(D)が0.910g/cm³未満であるとき、 $Y(\text{重量}\%) \leq -4500D + 4105 \leq 100$ 、好ましくは $Y \leq -4650D + 4238 \leq 100$ である。

② 成分Aの密度(D)が0.91g/cm³以上であるとき、 $Y(\text{重量}\%) \leq 10$ 、好ましくは $Y \leq 7$ である。

【0007】ここで、温度上昇溶離分別(Temperature Rising Elution Fractionation:TREF)による溶出曲線の測定は、Journal of Applied Polymer Science, Vol. 26, 4217-4231頁(1981刊)、高分子討論会予稿集 2P1C09(昭和63年)の3502-3504頁の文献に記載に基づいて実施されるもので、図1に示す独立した3つのオープン[TREF用カラムオープン(ガラスビーズ充填)、バルブオープン、SECカラムオープン]を持つクロス分別装置を用い、対象となるエチレン系樹脂を溶媒、例えばo-ジクロロベンゼンに加熱(140℃)して溶解させ、この樹脂溶液を注射器(syringe)(d)を用いてサンプルループ(f)に注入し、次に分析開始スイッチを押すことにより測定は自動的に実施される。

【0008】即ち、インジェクションバルブ(g)、サンプルバルブ(e)の順に切り替わり一定体積(0.5ml)の溶液が移動した後、サンプルバルブは、元の位置に戻り、溶液がTREF用カラム(h)の中央に導入されたときインジェクションバルブは元の位置に切り替わる。TREF用カラムは140℃から0℃まで1℃/分の割合で冷却され、樹脂はカラム内の担体(ガラスビ

5

ーズ)表面にコーティングされる(この際、高結晶性のものから低結晶性のものの順にガラスビーズ表面にポリマー層が形成される)。0℃まで冷却された後、同温度で一定時間(30分)保持され、TREFカラムからその温度で溶解している樹脂は、1ml/分の流速でインジェクションバルブ(g)の切り替えによりSECカラムに送液される。送液後、SECカラムで分子サイズの分別が行なわれている間にTREF用カラムは、0℃から140℃まで以下の溶出温度で30分間づつ段階的に昇温した。

温度(℃): 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 49, 52, 55, 58, 61, 64, 67, 70, 73, 76, 79, 82, 85, 88, 91, 94, 97, 100, 102, 120, 140

【0009】この際、TREF用カラムは次の設定温度まで昇温され一定温度に保持され、この間、先に注入された樹脂溶液は、SECカラムで分子サイズでの分別がなされる(SECカラムでの各出区分の測定は39分間隔で行なわれる)。分離された溶液は、赤外検出器

(P)で樹脂濃度が検出され、クロマトグラムに関するデータは、コンピューターに保存される。以後、注入、昇温、分子サイズでの分別が繰り返される。図1中、

(a)は溶剤タンク、(b)は補助ポンプ、(c)はポンプ、(d)は注射器、(e)は六方サンプルバルブ、

(f)はサンプルループ、(g)はインジェクションバルブ、(h)はTREFカラム、(i)は六方バルブ、

(j)は初期標準溶液ループ、(k)はタンク、(l)は停止バルブ、(m)は三方バルブ、(n)は内部フィルター、(o)はSECカラム、(p)は赤外検出器、

(q)は停止バルブ、(r)は廃液タンクである。内部標準溶液は、樹脂溶液の注入後、一定時間経過して注入されるので、低分子量側の分離に影響しない。コンピューターに保存されたデータは、微分・積分溶出曲線として処理され出力される(図2と表1参照)。

【0010】このTREF曲線において、まず、低温度域では対象のエチレン系樹脂中の非晶部分、すなわち、エチレン系樹脂中の短鎖分岐の分岐度の多いものが溶出する。溶出温度が上昇すると共に、徐々に分岐度の少ないものが溶出し、ついには分岐の無い直鎖状のエチレン系樹脂部分が溶出し、測定は終了する。本発明の実施例においては、クロス分別装置として三菱油化(株)製CFACT150A(商品名)を用い、TREF用カラムにはガラスビーズ製不活性担体が充填されており、SECカラムは昭和電工(株)製AD80M/Sのものを三本直列に用い、カラムの内部はポリスチレン系ゲルで充填されたものを用いた。クロス分別装置のサンプルループ

(f)への樹脂溶液の注入は、エチレン系樹脂を α -ジクロロベンゼンに濃度が4mg/mlとなるように溶解した樹脂溶液を0.4ml注入した。(A)成分のエチ

6

レン・ α -オレフィン共重合体がTREF曲線のこの(3)と(4)の条件を満たさないと、延伸が困難であり、薄肉の通気性樹脂フィルムを得ることができないし、又、弾性回復性が不十分であるのでフィット性が低下する。

【0011】上記(1)～(4)の物性の条件を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレンを40～98重量%、好ましくは50～95重量%、より好ましくは70～93重量%と、炭素数が3～30の α -オレフィン、好ましくは炭素数が4～18、より好ましくは炭素数6～10の1種または2種以上の α -オレフィン2～60重量%、好ましくは5～50重量%、特に好ましくは7～30重量%とを、メタセロン触媒の存在下に、100～3,000kg/cm²、好ましくは300～2,000kg/cm²、125～250℃、好ましくは150～200℃の温度で高圧イオン重合法により製造されたものである。特にメタセロン化合物とアルミノオキサン化合物との併用(特開昭61-130314号公報、同60-35006号公報、同58-19309号公報、同60-35008号公報、特開平3-163088号公報)、あるいはメタセロン化合物と、これと反応して安定なアニオンを形成する化合物との併用(ヨーロッパ特許第277,004号明細書、国際公開WO92/01723号公報等)で高圧イオン重合させるのが好ましい。

【0012】エチレンと共重合される炭素数が3～30の α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4、4-ジメチルペンテン-1、オクタデセン等が挙げられる。これらの中でも1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、4-メチルペンテン-1が好ましい。また、メタロセン触媒としては、次式に示されるメタロセン化合物が挙げられる。

【化1】ML_x

[式中、MはZr、Ti、Hf、V、Nb、TaおよびCrからなる群から選ばれる遷移金属であり、Lは遷移金属に配位する配位子であり、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO₂R基(ただしRはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1～8の炭化水素基)、ハロゲン原子または水素原子であり、xは遷移金属の原子価である。]

【0013】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタ

7

ジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

【0014】これらの遷移金属に配位する配位子の中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。上記一般式で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、具体的

に下記のようなものが挙げられる。炭素数1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示され、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。

【0015】 SO_2 Rで表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。このようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含むメタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記式で示される。

【化2】 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{M}$

(式中、Mは上記遷移金属であり、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、 R^3, R^4 および R^5 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_2 R基、ハロゲン原子または水素原子であり、kは1以上の整数であり、 $k+1+m+n=4$ である。)

【0016】本発明では上記式 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$

8

。Mにおいて、 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ および R^5 のうち少なくとも2個すなわち R^2 および R^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であるメタロセン化合物が好ましく用いられる。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また R^4 および R^5 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_2 R、ハロゲン原子または水素原子である。

【0017】以下に、Mがジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジフェニルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ジメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビ

9

ス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロミ
 ド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウム
 モノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジ
 ルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニ
 ル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス
 (シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノク
 ロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコ
 ニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジ
 ルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シク
 ロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノハイドライ
 ド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウ
 ム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニ
 ウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコ
 ニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメ
 トキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコ
 ニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニ
 ル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(シク
 ロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエン
 スルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニ
 ウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メ
 チルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジ
 クロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジル
 コニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペ
 ンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンス
 ルホナト)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジル
 コニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペン
 タジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシ
 クロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス
 (メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウム
 ジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジル
 コニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペン
 タジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチ
 ルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンス
 ルホナト)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)
 ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロ
 ペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペン
 タメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリ
 ド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウ
 ムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジ
 エニル)ジルコニウムジクロリド。

【0018】なお、上記例示において、シクロペンタジ
 エニル環の二置換体は1, 2-および1, 3-置換体を含
 み、三置換体は1, 2, 3-および1, 2, 4-置換
 体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、
 n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含
 む。また、上記のようなジルコニウム化合物において、
 ジルコニウムを、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニ
 オブ、タンタルまたはクロムに置換えた化合物を用いる

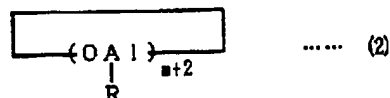
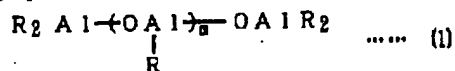
10

こともできる。これらの化合物は単独で用いてもよい
 し、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、炭化
 水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよ
 い。本発明では、メタロセン化合物として、中心の金属
 原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペ
 ンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化
 合物が好ましく用いられる。

【0019】このメタロセン化合物と組み合わせて使用さ
 れるアルミノオキサンとしては、具体的には一般式

(1) および(2)で表されるアルミノオキサン類を例
 示することができる。

【化3】



(一般式(1)および(2)において、Rはメチル基、
 エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であ
 り、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくは
 メチル基であり、mは2以上、好ましくは5~40の整数
 である。)

【0020】ここで、このアルミノオキサンは式(OA
 1(R¹))で表わされるアルキルオキシアルミニウム
 単位および式(OA 1(R²))で表わされるアルキル
 オキシアルミニウム単位(ここで、R¹ およびR² はR
 と同様の炭化水素基を例示することができ、R¹ および
 R² は相異なる基を表わす)からなる混合アルキルオキ
 シアルミニウム単位から形成されていてもよい。その場
 合には、メチルオキシアルミニウム単位(OA 1(CH
 3))を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、
 特に好ましくは70モル%以上の割合で含む混合アルキ
 ルオキシアルミニウム単位から形成されたアルミノオキ
 サンが好適である。

【0021】このようなアルミノオキサンの製造法とし
 て、たとえば次の方法を例示することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有す
 る塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和
 物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩
 化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリ
 アルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物
 を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒ
 ドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムな
 どの有機アルミニウム化合物に直接水を作用させる方
 法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリ
 アルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物
 に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなど

の有機スズ化合物を反応させる方法。

これらの方法のうちでは、(1)の方法を採用するのが好ましい。なお、該アルミノオキサンは、少量のアルミニウム以外の有機金属成分を含有していても差しつかえない。また、回収された上記アルミノオキシンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後に、溶媒に再溶解してもよい。

【0022】アルミノオキシンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的に、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシド等が挙げられる。

【0023】また、下記一般式で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【化4】



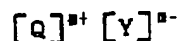
(式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0024】上記の有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せし用いられる。またアルミノオキシンの製造の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油等の石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ塩素化物、臭素化物等の炭化水素溶媒、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。これらのうち特に芳香族炭化水素が好ましく用いられる。メタセロン中の全金属に対するアルミノオキセン中のアルミニウムの比は、約0.5:1~約10.00

0:1、好ましくは約5:1~約1000:1の範囲である。

【0025】更に、メタセロン化合物と反応して安定なアニオンとなる化合物とは、カチオンとアニオンのイオン対から形成されるイオン性化合物あるいは親電子性化合物であり、メタセロン化合物と反応して安定なイオンとなって重合活性種を形成するものである。具体的には、イオン性化合物は下記式で表される。

【化5】



Qはイオン性化合物のカチオン成分であり、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン等が挙げられ、更には、それ自身が還元され易い金属の陽イオンや有機金属の陽イオンなども挙げられる。

【0026】これらのカチオンは特表平1-501950号公報などに開示されているようなプロトンを与えることができるカチオンだけでなく、プロトンを与えないカチオンでも良い。これらのカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N、N-ジメチルアニリニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、ピリリウム、また、銀イオン、金イオン、白金イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。

【0027】また、Yはイオン性化合物のアニオン成分であり、メタセロン化合物と反応して安定なアニオンとなる成分であって、有機ボウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオン等が挙げられ、具体的には、テトラフェニルボウ素、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボウ素、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ボウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボウ素、テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、テトラフェニルガリウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ガリウム、テトラキ

ス(3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム、テトラフェニルリン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)リン、テトラフェニルヒ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ヒ素、テトラフェニルアンチモン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アンチモン、デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等が挙げられる。

【0028】また、親電子性化合物としては、ルイス酸化合物として知られているものの内、メタロセン化合物と反応して安定なアニオンとなって重合活性種を形成するものであり、種々のハロゲン化金属化合物や固体酸として知られている金属酸化物などが挙げられる。具体的には、ハロゲン化マグネシウムやルイス酸性無機化合物などが例示される。このエチレン・ α -オレフィン共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって求められるQ種(重量平均分子量/数平均分子量)は4以下、好ましくは3以下、特に好ましくは2.5以下である。Q値が大きいと引張強度が小さくなり好ましくない。

【0029】(B)エチレン系重合体

(B)成分のエチレン系重合体は次の(1)~(3)の条件を満たすものである。

(1)エチレン系重合体のMFR(JIS K-7210;190℃、2.16kg荷重で測定)は、0.01~20g/10分、好ましくは0.3~10g/10分、特に好ましくは0.5~5g/10分である。MFRが高すぎると成形安定性が劣り、得られるフィルムの肉厚分布が悪く、MFRが低すぎると押出が困難になり好ましくない。

(2)エチレン系重合体の密度は、0.880~0.935g/cm³、好ましくは0.900~0.93g/cm³、より好ましくは0.905~0.925g/cm³である。密度が高すぎるとフィルムの強度及び風合いが低下するので好ましくなく、密度が低すぎるとベタつき成分が多くなり、通気性が低下するので好ましくない。

(3)温度上昇溶離分別(TREF)によって得られる溶出曲線のピークが2つ以上、好ましくは2つであり、該ピークのうち、少なくとも1つのピークのピーク温度が90℃以上である。溶出曲線のピークが1つでは、また、その複数のピークの少なくとも1つが90℃以上でないとこれを(A)成分と併用する意味がなく、フィルムの靱強度は低下する。この(B)成分のエチレン系重合体の具体例としては、チーグラ-系触媒を用いて製造した線状低密度ポリエチレン、高圧ラジカル重合で製造した分岐低密度ポリエチレンや及びそのエチレン系共重合体、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体などを挙げることができる。

【0030】(C)無機充填剤

延伸により、これが核となってフィルム内部に微細な連通孔を形成し、フィルムに通気性を付与するに用いる無機充填剤は、平均粒径が10 μ m以下、好ましくは0.05~2 μ mで、嵩密度が0.1~0.7g/cm³、好ましくは0.3~0.6g/cm³のものである。粒径が大すぎると延伸フィルムの外観を阻害し、嵩密度が小さすぎると延伸フィルムの通気性が低下し、好ましくない。嵩密度が大きすぎるとフィルムの強度が低下するので好ましくない。また、この無機充填剤の含水量は、3000ppm以下であり、1000ppm以下が好ましい。含水量がこれを上回ると、フィルム成形時に発泡現象が生じ易く、安定したフィルム成形が難しくなり、色相不良やフィルムなどの外観不良が発生したり、無機充填剤が二次凝集し易くなり、これによって外観不良、延伸不良が起こり易くなる傾向となる。このような無機充填剤の例としては、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、ゼオライト、非晶性アルミノシリケート、クレ-、合成シリカ、酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、水酸化マグネシウムなどであり、中でも炭酸カルシウム、ゼオライト、非晶性アルミノシリケート、硫酸バリウム、合成シリカ、水酸化マグネシウムなどが好ましく、特に炭酸カルシウム、および硫酸バリウムが好ましい。これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0031】その他の添加成分

本発明の通気性樹脂フィルム基材の樹脂組成物には付加的に、炭素数9~40の飽和または不飽和の脂肪酸エステル、炭素数2~30の飽和または不飽和脂肪酸を用いたトリグリセライド、液状またはワックス状の水酸基末端液状ポリブタジエンを水素添加したポリヒドロキシ飽和炭化水素、液状またはワックス状の炭化水素重合体あるいは該共重合体とエポキシ基含有有機化合物との混合物、チタン酸エステル、1価高級アルコールまたはその誘導体、高級脂肪酸アミド、高級アミン、飽和または不飽和の2価以上のアルコールから誘導される該アルコールの単独重合体、共重合体、エーテル化合物、アミン化合物、アミド化合物、エステル化合物から選ばれるアルコール誘導体等の液状、またはワックス状の成分を、成分(A)および成分(B)の合計100重量部を基準として0.1~30重量部、好ましくは1~15重量部、特に好ましくは2~10重量部の割合で添加して延伸性をより容易とすることができる。これら化合物は1種または2種以上を併用して用いることもできる。上記の中で好ましくは炭素数9~40の飽和または不飽和の脂肪酸エステル、炭素数2~30の飽和または不飽和脂肪酸を用いたトリグリセライド、液状またはワックス状の水酸基末端液状ポリブタジエンを水素添加したポリヒドロキシ飽和炭化水素である。この中でも特に炭素数9~40の飽和または不飽和の脂肪酸エステルが好ましい。

【0032】不飽和脂肪酸エステルの具体例としては、

例えば(ポリ)エチレングリコールオレエート、(ポリ)プロピレングリコールオレエート、グリセリルオレエート、ソルビタンオレエート、(ポリ)エチレングリコールソルビタンオレエート、ブチルオレエート、ピナコールオレエート、m-クレゾールオレエート、ペンタエリスツールオレエート、グリセリルリノレエート、グリセリルリシノレエート、メチルリシノレエート、エチルリシノレエート、ブチルリシノレエート、メチルアセチルリシノレエート、エチルアセチルリシノレエート、ブチルアセチルリシノレエート、(ポリ)エチレングリコールリシノレエート、グリセリルアセチルリシノレエート、グリセリルエルシエート等を挙げることができる。中でも、グリセリルヒドロキシ不飽和脂肪酸エステルが良く、特にグリセリルリシノレエートが好ましい。飽和脂肪酸エステルの具体例としては、(ポリ)エチレングリコールラウレート、(ポリ)プロピレングリコールラウレート、グリセリルラウレート、ソルビタンラウレート、グリセリルミリステート、グリセリルパルミテート、ブチルステアレート、エチレングリコールステアレート、プロピレングリコールステアレート、ピナコールステアレート、m-クレゾールステアレート、(ポリ)エチレングリコールステアレート、(ポリ)プロピレングリコールステアレート、グリセリルステアレート、ペンタエリスツールステアレート、ソルビタンステアレート、(ポリ)エチレングリコールソルビタンステアレート、メチルヒドロキシステアレート、エチルヒドロキシステアレート、ブチルヒドロキシステアレート、メチルアセチルヒドロキシステアレート、エチルアセチルヒドロキシステアレート、ブチルアセチルヒドロキシステアレート、エチレングリコールヒドロキシステアレート、プロピレングリコールヒドロキシステアレート、ピナコールヒドロキシステアレート、m-クレゾールヒドロキシステアレート、(ポリ)エチレングリコールヒドロキシステアレート、(ポリ)プロピレングリコールヒドロキシステアレート、ペンタエリスツールヒドロキシステアレート、ソルビタンヒドロキシステアレート、エチレングリコールソルビタンヒドロキシステアレート、グリセリルヒドロキシステアレート、グリセリルアセチルヒドロキシステアレート等を挙げることができる。中でも、エチレングリコールヒドロキシステアレート、プロピレングリコールヒドロキシステアレート、ピナコールヒドロキシステアレート、m-クレゾールヒドロキシステアレート、(ポリ)エチレングリコールヒドロキシステアレート、(ポリ)プロピレングリコールヒドロキシステアレート、ペンタエリスツールヒドロキシステアレート、ソルビタンヒドロキシステアレート、エチレングリコールソルビタンヒドロキシステアレート、グリセリルヒドロキシステアレート、グリセリルアセチルヒドロキシステアレート等のグリセリルヒドロキシ飽和脂肪酸エステルが好ましい。最も好ましいのは、グリセリルヒドロキシステアレ

ート、特にグリセリル-12-ヒドロキシステアレート、脱水ヒマシ油である。脂肪酸エステルとして飽和エステルを使用した場合、不飽和エステルを使用した場合に比べて成形時の発煙がほとんどなく、かつ、得られた延伸フィルムが無臭性に優れる。

【0033】上記成分を添加することにより、粒状無機充填剤の樹脂マトリックスへの分散性が著しく向上し、それによりフィルムの延伸性が良好となるため、フィルムの薄肉化ができるようになり、通気性も向上し、また、ソフト感を増し、風合いを良好なものとする。この成分の配合量が上記よりも少なすぎると、延伸フィルムを薄肉かつ低延伸倍率で製造する場合、局部的なネックが生じて厚みが不均一となり、ムラが発生し、商品価値を著しく損なう。また、多すぎると、成形加工性が低下し、得られる延伸フィルムの通気性が低下する。また、これら樹脂組成物に通常使用される酸化防止剤、安定剤、分散剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、防曇剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、核剤などの添加剤を配合しても良い。

20 【0034】基材樹脂組成物の配合割合

樹脂成分中で、成分(A)と成分(B)の配合割合は、成分(A):成分(B)=50:50~99:1重量%、好ましくは成分(A):成分(B)=60:40~90:10重量%、特に好ましくは成分(A):成分(B)=65:35~80:20重量%である。樹脂成分中、成分(A)の割合が50重量%未満では延伸性が損われ、15~28 μ mといった薄膜のフィルムを得ることができない。又、弾性回復率も低くなる。成分(A)が99重量%を超えてはフィルムの強度が小さい。樹脂成分(成分A+成分B)と成分(C)の配合割合は、樹脂成分100重量部に対し、無機充填剤は25~50重量部、成分(C)の配合割合が少なすぎると延伸フィルムの風合い、通気性が低下し、好ましくない。また、多すぎるとフィルムの延伸性が低下する。樹脂組成物は、成分(A)、成分(B)及び成分(C)、必要により他の成分をヘンシェルミキサー等のブレンダーでよく混合し、この混合物に必要なであれば付加成分を更に添加して混合したものを二軸混練押出機、バンバリーミキサーまたはニーダー等で熔融混練後、ペレット化するという順序で造粒される。

40 【0035】通気性樹脂フィルムの製造

通気性樹脂フィルムは、前記樹脂組成物を、Tダイ成形、インフレーション成形などによりダイよりフィルム状に押し出し、これをマンドレル、ロール群、テンターを用いて(A)成分のエチレン・ α -オレフィン共重合体の融点より2~25℃低い温度で一軸または二軸方向に延伸することにより製造される。延伸倍率は、インフレーション・マンドレル成形方法では1.2~6.0倍、好ましくは1.2~4.0倍の二軸延伸が適している。ロール短区間延伸では、1.2~4倍の一軸延伸が適してい

17

る。テンター法では、縦方向にロール群の周速差を利用して3.5~7倍に、横方向にはテンターを用いて4~1.2倍延伸する二軸延伸が工業的である。

【0036】通気性樹脂フィルム

この通気性樹脂フィルムは、JIS Z-0208 (条件: 40℃、湿度90%) で測定した透湿度が1,800~30,000 g/m²・24hrであり、好ましくは、密度が0.40~1.15 g/cm³で、この通気性樹脂フィルム (縦100mm、横100mmの試料片) をその延伸方向の一端を固定し、他端を500μm 10 /分の速度で50%伸長させ、これを解放した後、再び同速度で50%伸長し、これを解放した後のフィルムの伸長した方向の長さをL₁としたとき、次式で算出された弾性回復率が15%以下であることが好ましい。

【数2】

$$\text{弾性回復率} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100$$

(但し、L₀は通気性樹脂フィルムの延伸方向の長さ (100mm) である。) 通気性樹脂フィルムの肉厚 20 は、生理用ナプキンや使い捨てオムツの液防漏材としては15~60μm、好ましくは15~28μm、アルカリ電池のセパレータ用には40~100μmが好ましい。

【0037】

【実施例】以下に本発明の実施例を記載し、本発明を具体的に説明する。実施例および比較例に用いられる測定方法は次のとおりである。

(1) MFR: JIS K7210に準拠 (190℃、2.16kg荷重)。

(2) 密度: JIS K7112に準拠。

(3) 溶出曲線: 以下に記す測定条件で温度上昇溶解分別 (TREF) を測定した。

機種: 三菱油化 (株) 製 CFC T150A (商品名)

溶媒: o-ジクロロベンゼン

流速: 1ml/分

測定濃度: 4mg/ml

注入量: 0.4ml

カラム: 昭和電工 (株) 製 AD80M/S (商品名) 40 3本

冷却速度: 1℃/分

【0038】溶出曲線の作図は、まず、各溶出温度における溶出物の重量分率を積分し、積分溶出量を求める。横軸に溶出温度、縦軸に積分溶出量をプロットし、積分溶出曲線を作成する。この積分溶出曲線を温度で微分し、微分溶出量を求める。次に横軸に溶出温度、縦軸に微分溶出量をプロットし、微分溶出曲線を作成する。この微分溶出曲線のピーク高さを1/2高さの幅で除した値をH/Wとする。この微分溶出曲線の作図は、横軸を 50

18

溶出温度100℃当たり89.3mm、縦軸を微分量0.1当たり76.5mmで行った。

(4) Q値: 以下の測定条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により重量平均分子量と数平均分子量を測定し、Q値を求めた。

機種: Waters Model 150C GPC (商品名)

溶媒: o-クロロベンゼン

流速: 1ml/分

温度: 140℃

測定濃度: 2mg/ml

注入量: 2μl

カラム: 昭和電工 (株) 製 AD80M/S 3本。

(5) 平均粒径: コールタールカウンター法 (分散方法は、28KC超音波5分間、0.01%ヘキサメタリン酸ナトリウムによる) にて求めた。

(6) 嵩密度: JIS K-5101に準拠。

(7) 引張強度: ASTM D882-67に準拠。

(8) 弾性回復性: フィルムを100mm×100mmの大きさにし、一方を固定する。固定した対面を500mm/分の速度で5cm引っ張り、解放する。これを二回繰り返した後、伸ばした方向のフィルムの長さ (L₁) を測定する。以下の式により、弾性回復性を計算する。

$$\text{弾性回復性 (\%)} = ((L_1 - 100) / 100) \times 100$$

(9) 透湿度: JIS Z-0208に準拠

【0039】(A) 成分のエチレン・α-オレフィン共重合体の製造例

例1 エチレン・1-ヘキセン共重合体

錯体であるエチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロライド: 2.0ミリモルに、東洋ストウファー製: メチルアルミノオサンを上記錯体に対して1000モル倍加え、トルエンで10リットルに希釈して触媒溶液を調製した。この触媒溶液を内容積1.5リットルの攪拌式オートクレーブ型連続反応器に入れ、更にこの反応器内にエチレンと1-ヘキセンとの混合物を1-ヘキセンの組成が80重量%となるように供給し、反応器内の圧力を1000kg/cm²に保ち、160℃で反応を行った。反応終了後、MFRが3.3g/10分、密度が0.905g/cm³、Q値が2.0、TREFによる溶出曲線のピーク数が1つ、該ピーク温度が62℃、該ピークのH/Wが4、50℃に於ける溶出量が12重量%、1-ヘキセン含量が16重量%であるエチレン・1-ヘキセン共重合体を得た。このエチレン・1-ヘキセン共重合体のTREFの溶出曲線を図1に示す。この共重合体の各溶出温度における溶出ポリマーの微分値、積分値を表1に示す。

【0040】

【表1】

表 1

温度(℃)	微分(%)	積分(%)
0	0.2	0.0
10	0.1	0.1
20	0.3	0.3
30	0.9	0.9
40	3.9	2.7
50	17.6	12.0
60	57.9	48.8
70	8.5	98.8
80	0.0	100.0
99	0.0	100.0
100	0.0	100.0
110	0.0	100.0
120	0.0	100.0
130	0.0	100.0
140	0.0	100.0

【0041】例2 エチレン・1-オクテン共重合体の製造例

錯体エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド: 3.2ミリモルに、東洋ストウファー製: メチルアルミノオキサンを上記錯体に対して1400モル倍加え、トルエンで20リットルに希釈して触媒溶液とした。この触媒溶液を内容積1.5リットルの攪拌式オートクレープ型連続反応器内に挿入し、更にこの反応器内にエチレンと1-オクテンとの混合物を、1-オクテンの組成が67重量%となるように供給し、反応器内の圧力を1300kg/cm²に保ち、180℃で反応を行った。反応終了後、MFRが2.0g/10分、密度が0.887g/cm³、1-オクテン含量が23重量%、TREFによる溶出曲線のピーク数が1つ、該ピーク温度が43℃、該ピークのH/Wが2.2、50℃に於ける溶出量が87重量%であるエチレン・1-オクテン共重合体を得た。

【0042】(B)成分

例3 エチレン・1-ヘキセン共重合体

チグラー・ナッタ触媒を用いて重合された三菱油化(株)の線状低密度ポリエチレン“三菱ポリエチLL SF230(商品名); MFR 1.0g/10分、密度0.920g/cm³、TREFの溶出曲線のピーク数2、ピーク温度82℃、93℃)を用いた。

例4 分岐低密度ポリエチレン(比較用)

三菱油化(株)製、分岐状低密度ポリエチレン“三菱ポリエチ-LD 2F53(MFRは0.7g/10分、密度0.924g/cm³)を用いた。

例5 高密度ポリエチレン(比較用)

密度が0.955g/cm³、MFR 0.8g/10分、Q値4、融点134℃、TREFの溶出曲線のピーク数1、ピーク温度110℃のポリエチレンを用いた。

【0043】(実施例1)例1のエチレン・1-ヘキセン共重合体70重量%と、例3のエチレン・1-ヘキセン共重合体30重量%との混合物100重量部に、平均粒径が1.1μm、嵩密度が0.43の炭酸カルシウム粉末163重量部をヘンシェルミキサーで混合し、これにグリセリルトリリシノレート(ヒマシ油)を7.8重量部添加、混合して二軸混練押出機(スクリュー径65mm)を用い、温度200℃でストランド状に押し出し、これをカッティングしてペレットを得た。このペレットを押出機(スクリュー径50mm、L/D24)およびTダイ(300mm幅、リップ幅1.2mm)を用い、230℃でフィルムに押し出し、これを短区間熱延伸ロールにより、延伸温度85℃、延伸倍率2倍で縦方向(MD)に一軸延伸して、厚み30μmの通気性樹脂フィルムを製造した。得た樹脂延伸フィルムの物性を表2に示す。

(実施例2~5、比較例1~5)成分(A)、成分(B)および成分(C)として、表2又は表3に示すポリマーを用い、配合割合を表2のように変えた以外は、実施例1と同様に成形し、表2または表3に示す物性の通気性樹脂フィルムを得た。

【0044】

【表2】

表 2

樹脂組成物 (部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 4	実施例 5
	85	70	55	30	—	—	—	70
(1)エチレン-1-ヘキセン 共重合体	—	—	—	—	—	—	—	—
(2)エチレン-1-オクテン 共重合体	15	30	45	70	70	90	30	—
(3)線状エチレン-1-ヘキセン 共重合体	—	—	—	—	—	10	—	30
(4)分岐低密度ポリエチレン	—	—	—	—	30	—	—	—
(5)高密度ポリエチレン	163	163	163	163	163	163	163	163
(6)炭酸カルシウム	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
(7)ヒマシ油	30	30	30	30	30	30	30	30
フィルム肉厚 (μm)	640	720	730	900	1500	1300	560	630
膜 (50% モジュラスMD) (kg/cm ²)	110	120	130	170	130	160	92	110
膜 (50% モジュラスTD) (kg/cm ²)	1900	1880	1700	1420	1000	960	1780	1950
引張破断強度 (MD) (kg/cm ²)	11	12	13	18	50	20	10	12
弾性回復性 (%)	9100	7800	6400	3060	3050	1800	6800	8200
透湿度 (g/m ² ・day)	○	○	○	○	○	○	○	○
裁断性	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好
延伸性	—	—	—	—	—	—	—	—

[表3]

[0045]

表 3

		比較例 4	比較例 5
樹脂組成物 (部)	(1)エチレン・1-ヘキセン 共重合体	100	—
	(2)エチレン・1-オクテン 共重合体	—	—
	(3)線状エチレン・1-ヘキセン 共重合体	—	100
	(4)分岐低密度ポリエチレン	—	—
	(5)高密度ポリエチレン	—	—
	(6)炭酸カルシウム	163	163
	(7)ヒマシ油	7.5	7.5
フィルム物性	フィルム肉厚 (μm)	30	30
	腰 (50% モジュラスMD) (kg/cm^2)	300	1200
	腰 (50% モジュラスTD) (kg/cm^2)	30	200
	引張破断点強度 (MD) (kg/cm^2)	2100	1100
	弾性回復性 (%)	10	20
	透湿度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)	10400	1500
	裁縫性	×	○
	延伸性	良好	良好

(実施例 6、比較例 6～7) 表 4 に示す樹脂組成物を用い、肉厚 $20\mu\text{m}$ の延伸フィルムが得られるようにダイの開口度を変える他は実施例 1 と同様にして表 4 に示す

物性の通気性樹脂フィルムを得た。

【0046】

【表 4】

		実施例6	比較例6	比較例7
樹脂組成物 (部)	(1)エチレン・1-ヘキセン 共重合体	70	—	—
	(2)エチレン・1-オクテン 共重合体	—	—	—
	(3)線状エチレン・1-ヘキセン 共重合体	30	70	70
	(4)分岐低密度ポリエチレン	—	30	—
	(5)高密度ポリエチレン	—	—	30
	(6)炭酸カルシウム	163	163	163
	(7)ヒマシ油	7.5	7.5	7.5
フィルム物性	フィルム肉厚 (μm)	20		
	腰 (50% モジュラスMD) (kg/cm^2)	480	延伸性悪く均一な肉厚のフィルムが得られない	同左
	腰 (50% モジュラスTD) (kg/cm^2)	90		
	引張破断点強度 (MD) (kg/cm^2)	1100		
	弾性回復性 (%)	11		
	透湿度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)	11900		
	裁縫性	○		
	延伸性	良好		

【0047】

【発明の効果】本発明の通気性樹脂フィルムは、優れた弾性回復性、通気性、強度、風合いを持ち、また、フィルムの腰が良好であるので自動縫製性が良好である。このものは使い捨てオムツ、生理用ナプキンの液防漏材、衣料用着衣などの衛生材料用フィルム材料として、有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はクロス分別装置の主要部分を示す概略図。

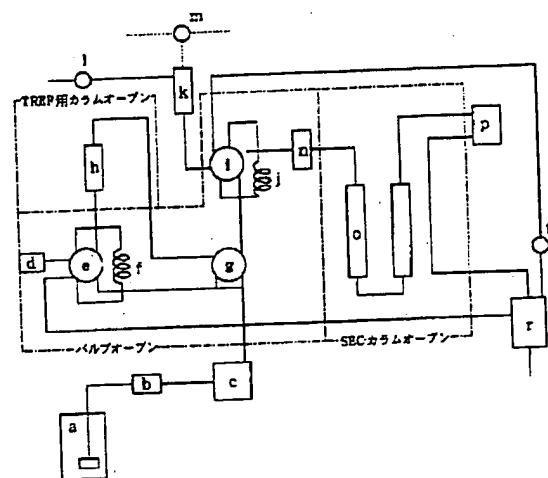
【図2】図2は例1で得たエチレン・1-ヘキセン共重合体の温度上昇溶解分別 (TREF) 曲線を示す図。

【符号の説明】

- (a) 溶剤タンク
- (b) 補助ポンプ
- (c) ポンプ

- (d) 注射器
- (e) 六方サンプルバルブ
- (f) サンプルループ
- (g) インジェクションバルブ
- (h) カラム (TREF)
- (i) 六方バルブ
- (j) 初期標準溶液ループ
- (k) 初期標準溶液タンク
- (l) 停止バルブ
- (m) 三方バルブ
- (n) 内部フィルター
- (o) カラム (SEC)
- (p) 検出器 (IR)
- (q) 停止バルブ
- (r) 廃液タンク

【図1】



クロス分別装置の概略図

【図2】

